

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-114272

(43)Date of publication of application : 26.04.1994

(51)Int.Cl.

B01J 37/02

B01J 23/66

B01J 23/68

(21)Application number : 04-266256

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.1992

(72)Inventor : IWAKURA TOMOATSU  
FURUSATO KOICHI

## (54) PRODUCTION OF CATALYST

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To uniformly deposit an active component and to deposit even a component which is hardly dissolved in a solvent by subjecting a liquid containing the catalytic active component to ultrasonic treatment in the production of catalyst by impregnating a carrier with a catalytic active component.

**CONSTITUTION:** In the production of catalyst to impregnate a carrier with a catalytic active component, the liquid for impregnation containing the catalytic active component is subjected to ultrasonic treatment. By using ultrasonic, the catalytic active component can be freely selected from any states of elements or compds. without considering whether the component is dissolved or not in the solvent. Namely, even a component which does not dissolved in a proper solvent such as water can exist as fine particles in the liquid by ultrasonic treatment of the liquid for impregnation and can be deposited on the carrier by impregnation. Thus, the component can be deposited in a highly dispersed state on the carrier and the liquid after ultrasonic treatment can be introduced to the carrier.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3355661

[Date of registration]

04.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-114272

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号  | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|---------|----|--------|
| B 0 1 J 37/02            | 1 0 1 C | 7821-4G |    |        |
| 23/66                    | Z       | 8017-4G |    |        |
| 23/68                    | Z       | 8017-4G |    |        |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-266256

(22)出願日 平成4年(1992)10月5日

(71)出願人 000008057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 岩倉 具敦

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72)発明者 古里 洸一

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 隆也

(54)【発明の名称】 触媒の製造方法

(57)【要約】

【目的】 触媒の製造方法の提供。

【構成】 含浸法による触媒の製造方法において含浸液に超音波処理を施す。

【効果】 触媒活性成分が担体した均一に担持され、活性及び選択性の向上した触媒を得ることが出来る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒活性成分を含浸法により担体に担持し触媒を製造する方法において、触媒活性成分を含む含浸液に超音波処理を施すことを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項2】 触媒が酸化エチレン合成用触媒である請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、触媒の製造方法に関する。詳しくは、本発明は、含浸法により触媒活性成分を担体に担持する際、触媒活性成分を含む含浸液に超音波処理を施し、該活性成分を担体上に均一に担持する方法に関する。

【0002】アルミナ上に白金を担持した炭化水素改質用触媒、アルミナ上にパラジウムを担持した酢酸ビニル合成用触媒、アルミナ上に銀を担持した酸化エチレン合成用触媒等の担体上に貴金属を担持した触媒は通常含浸法により製造されている。これらの触媒には貴金属以外にもいろいろな助触媒が含まれているが、含浸法によりこれらの触媒を工業的に製造する場合、触媒活性成分を担体上に均一に担持することが触媒性能を向上させるために重要な要件である。本発明の方法はこれらの触媒の製造に、殊に酸化エチレン合成用触媒の製造に適用されることにより性能の高い触媒を製造することが出来る。

## 【0003】

【従来の技術】超音波を利用して触媒を製造する方法については余り知られていないが、例えば、特開平3-157126号公報には鉄含有Y型ゼオライト触媒を用いる窒素酸化物の接触分解方法が開示されており、Y型ゼオライトを鉄塩水溶液で接触処理する際に超音波を使用すると効果的であると述べられている。

【0004】また、特開平1-227360号公報には触媒担体上に白金微粒子を担持させた燃料電池用触媒が開示されているが、触媒担体と塩化白金酸をよく混合分散させるために超音波が利用されている。

【0005】また、特開昭63-28706号公報には特定の担体にハロゲン化チタンを担持した触媒を用いるプロピレンの重合方法が開示されているが、タルクの存在下にハロゲン化炭化水素化合物とグリニャー試薬とを反応させて特定の担体を製造する際に超音波が用いられている。

【0006】しかしながら、含浸法により触媒活性成分をアルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、活性炭等の担体上に担持する際に超音波処理を施すことについては酸化エチレン合成用触媒の例を含めて今迄知られていない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】酸化エチレン合成用触媒は、 $\alpha$ -アルミナ担体上に銀及びその他の助触媒を担

持したものである。これらの活性成分を均一に担体上に担持することは困難であり、従ってその触媒性能も未だ十分とは言えない。また、通常の含浸法では、担持する助触媒成分が水等の工業的に利用可能な溶媒に溶解することが前提となるため成分組成が限られたものとなる。本発明の目的は、均一な活性成分の担持を可能にし、且つ溶媒に溶解しにくい成分をも担持可能にする新規な触媒製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を行なった結果、活性成分を含浸する際に、超音波処理を施すことにより、高い触媒性能を有する触媒が製造されることを見出し、本発明を完成した。

【0009】即ち、本発明は、触媒活性成分を含浸法により担体に担持し触媒を製造する方法において、触媒活性成分を含む含浸液に超音波処理を施すことを特徴とする触媒の製造方法である。以下、本発明方法について具体的に説明する。

【0010】（触媒及び触媒活性成分）本発明の方法が適用される触媒としては、含浸法により製造される触媒、例えば、担体上に貴金属を担持した触媒、具体的にはアルミナ上に白金を担持した炭化水素改質用触媒、アルミナ上にパラジウムを担持した酢酸ビニル合成用触媒、アルミナ上に銀を担持した酸化エチレン合成用触媒等が挙げられる。以下、本発明方法について酸化エチレン合成用触媒を例に取って説明する。

【0011】酸化エチレン合成用触媒の場合、触媒は多孔質担体上に全触媒重量に基づき、銀を5~50重量%担持する。また、銀の外にセシウムを全触媒重量に基づき、50~10000ppmの量で含有する。更に、性能促進剤として、ビスマス、錫、タンタル、タリウム、モリブデン、タングステン、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム又はルビジウムのようなアルカリ金属、マグネシウム、バリウム又はカルシウムのようなアルカリ土類金属等の金属促進剤を促進量含有することが出来る。

【0012】酸化エチレン合成用触媒の主成分である銀を形成するために使用される銀化合物としては、アミンと水性溶媒中で錯体を形成し、そして500℃以下の温度で分解して銀を析出するものが用いられる。その例としては、例えば、酸化銀、硝酸銀、炭酸銀及び酢酸銀、シュウ酸銀などの各種カルボン酸銀を挙げることが出来る。中でもシュウ酸銀が好ましい。錯体形成剤としてのアミンとしては、例えばピリジン、アセトニトリル、アンモニア、1~6個の炭素を有するアミン類などが挙げられる。中でもアンモニア、ピリジン、ブチルアミンなどのモノアミン、エタノールアミンなどのアルカノールアミン、エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミンの如きポリアミンが好ましい。

【0013】また、触媒に使用されるセシウム化合物は、例えば硝酸塩、水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、重炭酸塩、蓆酸塩、カルボン酸塩を包含する。触媒に使用される性能促進成分は、性能促進作用のある元素を、いかなる化合物形態でも用いることが出来る。

【0014】(多孔質担体) 多孔質担体としては、多孔性耐火物が用いられる。かかる多孔性担体としては、例えばアルミナ、炭化珪素、チタニア、ジルコニア、マグネシア等を挙げることが出来る。主成分が $\alpha$ -アルミナであるものが好適である。上記の如き化合物を多孔質担体に含浸するやり方はいろいろあるが、銀化合物をアミンとの水溶液の形として用いるのが最も現実的である。但し、アルコール等を加えた水溶液としても用い得る。最終的には触媒成分として5~50重量%の銀が担持されるように含浸液中に銀濃度は選定される。

【0015】(超音波処理) 超音波処理は、活性成分を含んだ含浸液に、含浸液中の活性成分の状態により通常数分から数十分実施される。含浸液中で活性成分が沈澱状態の場合、それが均一溶液となるまで超音波処理が実施される。これらの活性成分は、それが適当な溶媒に溶解するか、しないかにかかわらず超音波を用いることにより、選択元素、化合物形態によらず自由に選択することが出来る。即ち水等の適当な溶媒に溶解しないような成分でも、含浸液に超音波処理を施すことにより、含浸液中に微細な粒子として存在し、容易に担体に含浸する事が出来、且つ担体上に高分散で担持することが出来る。処理後の含浸液は、担体中に導入される。この外、含浸液中に担体を浸漬する方法、スプレー吹き付け法等により含浸を行うことが出来る。又、超音波処理は含浸液中に担体を浸漬した状態で実施することも出来る。超音波処理は市販の超音波振動子を含浸液中に導入して行うことが出来る。超音波振動浴中に含浸液を入れた容器を入れ行うことも出来る。振動周波数は市販装置で採用されている5 KHzから800 KHz程度で実施出来る。含浸液の状態によりこの範囲以外の周波数の利用も可能である。

【0016】(焼成) 含浸後の熱処理は、銀が担体上に析出するに必要な温度と時間を選定して実施するが、担体上に銀が出来るだけ均一に、微細な粒子で存在するように析出する条件を選ぶことが最も好ましい。一般的に熱処理は、長時間となるほど、析出した銀粒子の凝集を促進するようになる。好ましい熱処理は、130℃~300℃に加熱した空気(又は窒素などの不活性ガス)又は、加熱スチームを使用して、5分から30分の短時間行われる。

【0017】(反応条件) 本発明の触媒を用いてエチレンをエチレンオキシドに転換する反応は、慣用操作で実施出来る。例えば、圧力は1~35 kg/cm<sup>2</sup>、温度は180~350℃、好ましくは200~300℃である。反応には、エチレン1~40 vol %、酸素は1~

20 vol %で、一般に希釈剤、例えばメタンを一定割合、例えば0~70 vol %で存在させる事が好ましい。酸素は空気の形態で又は、工業用酸素として供給出来る。反応改変剤として、例えば、二塩化エチレンを加えることにより触媒中のホットスポットの形成を防止出来、且つ触媒の性能、殊に触媒選択性を大巾に改善發揮させることが出来る。

#### 【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### 【0019】実施例1

硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>) 228 gとシュウ酸カリウム(K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O) 135 gを各々1 lの水に溶解した後、水溶液中で60℃に加温しながら徐々に混合し、シュウ酸銀の白色沈澱を得た。濾過後蒸留水により沈澱を洗浄して、沈澱物中のカリウムを除いた。このようにして得たシュウ酸銀(Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>・含水率19.47%)の一部(12.3 g)をエチレンジアミン3.42 g、プロパンジアミン0.94 g及び水4.54 gよりなるアミン混合水溶液に徐々に溶解して、銀アミン錯体溶液を調製した。この銀アミン錯体溶液に、攪拌しながら硝酸セシウム(3.78 g重量%Cs) 1 mlを添加した。次いで、オキシクロロビスマス(Bi<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>)水溶液(2.37重量%Bi) 1 mlを添加した。この含浸溶液中に超音波振動子を入れ、20 KHzの超音波を10分施した。この超音波処理した含浸液を、 $\alpha$ -アルミナ担体(BET比表面積1.02 m<sup>2</sup>/g、吸水率34.54%、平均細孔径1.9  $\mu$ m、シリカ3%、8  $\phi$  × 3  $\phi$  × 8 mmのリング状) 50 gに加え、エバポレーター中で減圧下、室温で含浸した。この含浸担体を250℃の加熱水蒸気で15分間、2 m/秒の流速で加熱して触媒を調製した。Ag、Cs及びBiの担持率はそれぞれ12%、665 ppm及び418 ppmであった。上記方法で調製した触媒を、6~10メッシュに砕き、その3 mlを内径7.5 mmのSUS製反応管に充填し、反応ガス(エチレン30%、酸素8.5%、塩化ビニル1.5 ppm、二酸化炭素6.0%、残り窒素)を、GHSV 4300 h<sup>-1</sup>、圧力7 kg/cm<sup>2</sup> Gで流し、反応を行った。1週間経過後の、酸素転化率が、40%になるときの反応温度T<sub>40</sub>(℃、浴温)と酸素転化率が40%になるときのエチレン基準の酸化エチレンの選択率S<sub>40</sub>(%)を表1に示す。

#### 【0020】比較例1

超音波処理しなかった以外は実施例1と同様の方法で触媒を調製した。反応結果を表1に示す。

#### 【0021】実施例1

オキシクロロビスマスの替わりに硫酸スズ水溶液(1.34重量%Sn) 1 mlを添加した以外は実施例1と同様に触媒を調製した。反応結果を表1に示す。

## 【0022】比較例2

超音波処理しなかった以外は実施例2と同様の方法で触媒を調製した。反応結果を表1に示す。

## 【0023】実施例3

オキシクロロビスマスの代わりにフッ化タンタル酸カリウム水溶液(2.05重量%Ta)1mlを添加した以外は実施例1と同様に触媒を調製した。反応結果を表1に示す。

## 【0024】比較例3

超音波処理しなかった以外は実施例3と同様の方法で触媒を調製した。反応結果を表1に示す。

## 【0025】実施例4

オキシクロロビスマスの代わりに硝酸タリウム水溶液(2.32重量%Tl)1mlを添加した以外は実施例

1と同様の触媒を調製した。反応結果を表1に示す。

## 【0026】比較例4

超音波処理しなかった以外は実施例4と同様の方法で触媒を調製した。反応結果を表1に示す。

## 【0027】実施例5

オキシクロロビスマスの代わりにパラモリブデン酸アンモン $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液(1.09重量%Mo)1mlを添加した以外は実施例1と同様の触媒を調製した。反応結果を表1に示す。

## 【0028】比較例5

超音波処理しなかった以外は実施例5と同様の方法で触媒を調製した。反応結果を表1に示す。

## 【0029】

【表1】  
表1

|       | 選択性<br>S <sub>40</sub> (%) | 活性<br>T <sub>40</sub> (°C) |
|-------|----------------------------|----------------------------|
| 実施例 1 | 81.3                       | 233                        |
| 比較例 1 | 81.1                       | 236                        |
| 実施例 2 | 82.2                       | 235                        |
| 比較例 2 | 81.3                       | 237                        |
| 実施例 3 | 81.5                       | 239                        |
| 比較例 3 | 80.6                       | 239                        |
| 実施例 4 | 80.5                       | 246                        |
| 比較例 4 | 79.3                       | 243                        |
| 実施例 5 | 83.5                       | 255                        |
| 比較例 5 | 83.5                       | 265                        |

## 【0030】

【発明の効果】本発明の方法によれば、含浸法による触媒の製造において触媒活性成分を担体に均一に担持する

ことが出来、活性及び選択性の向上した触媒を得ることが出来る。